

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式 PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、	
0-4-1	右記によって作成された。	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.50 (Build 0002.162)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	MP-BZ7404-P
I	発明の名称	遠紫外高輝度発光する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶とその製造方法ならびに前記単結晶からなる遠紫外高輝度発光素子とこの素子を使用した固体レーザー、および固体発光装置
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	独立行政法人物質・材料研究機構
II-4en	Name:	NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE
II-5ja	あて名	3050047 日本国 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号
II-5en	Address:	2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 3050047 Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	029-858-5619
II-9	ファクシミリ番号	029-851-3888



BEST AVAILABLE COPY

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

III-1	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 渡邊 賢司 WATANABE, Kenji 3050047 日本国 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 C/O NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE, 2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 3050047 Japan 日本国 JP 日本国 JP 0010001
III-1-1	この欄に記載した者は	
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	
III-1-4ja	氏名(姓名)	
III-1-4en	Name (LAST, First):	
III-1-5ja	あて名	
III-1-5en	Address:	
III-1-6	国籍(国名)	
III-1-7	住所(国名)	
III-1-11	出願人登録番号	
III-2	その他の出願人又は発明者	
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4ja	氏名(姓名)	
III-2-4en	Name (LAST, First):	
III-2-5ja	あて名	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍(国名)	
III-2-7	住所(国名)	
III-2-11	出願人登録番号	

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

III-3	その他の出願人又は発明者	
III-3-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-3-4ja	氏名(姓名)	小泉 聡
III-3-4en	Name (LAST, First):	KOIZUMI, Satoshi
III-3-5ja	あて名	3050047 日本国 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
III-3-5en	Address:	C/O NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE, 2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 3050047 Japan
III-3-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-3-7	住所(国名)	日本国 JP
III-3-11	出願人登録番号	0010001
III-4	その他の出願人又は発明者	
III-4-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-4-4ja	氏名(姓名)	神田 久生
III-4-4en	Name (LAST, First):	KANDA, Hisao
III-4-5ja	あて名	3050047 日本国 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
III-4-5en	Address:	C/O NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE, 2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 3050047 Japan
III-4-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-4-7	住所(国名)	日本国 JP
III-4-11	出願人登録番号	0010001

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

III-5	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 片桐 雅之 KATAGIRI, Masayuki 3050047 日本国 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 C/O NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE, 2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 3050047 Japan 日本国 JP 日本国 JP 0010001
III-5-1	この欄に記載した者は	
III-5-2	右の指定国についての出願人である。	
III-5-4ja	氏名(姓名)	
III-5-4en	Name (LAST, First):	
III-5-5ja	あて名	
III-5-5en	Address:	
III-5-6	国籍(国名)	
III-5-7	住所(国名)	
III-5-11	出願人登録番号	
III-6	その他の出願人又は発明者	
III-6-1	この欄に記載した者は	
III-6-2	右の指定国についての出願人である。	
III-6-4ja	氏名(姓名)	
III-6-4en	Name (LAST, First):	
III-6-5ja	あて名	
III-6-5en	Address:	
III-6-6	国籍(国名)	
III-6-7	住所(国名)	
III-6-11	出願人登録番号	

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

III-7	その他の出願人又は発明者	
III-7-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-7-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-7-4ja	氏名(姓名)	ミロス ネスラデク
III-7-4en	Name (LAST, First):	MILOS, Nesladek
III-7-5ja	あて名	3050047
III-7-5en	Address:	日本国 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 C/O NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE, 2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 3050047 Japan
III-7-6	国籍(国名)	チェコ共和国 CZ
III-7-7	住所(国名)	日本国 JP
III-7-11	出願人登録番号	0010001
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名	代理人 (agent)
IV-1-1ja	下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	
IV-1-1ja	氏名(姓名)	森竹 義昭
IV-1-1en	Name (LAST, First):	MORITAKE, Yoshiaki
IV-1-2ja	あて名	1030027
IV-1-2en	Address:	日本国 東京都中央区日本橋3丁目2番11号 北八重洲ビル 3階 東京知財事務所 TOKYO-CHIZAI PATENT OFFICE, Kita-yaesu Bldg. 3rd Floor, 2-11, Nihonbashi 3-Chome, Chuo-Ku, Tokyo 1030027 Japan
IV-1-3	電話番号	03-3272-1711
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-3272-1712
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with the same address as first named agent)
IV-2-1ja	氏名	村田 幸雄; 松本 悟
IV-2-1en	Name(s)	MURATA, Yukio; MATSUMOTO, Satoru
V	国の指定	
V-1	この願書を用いてされた国際出願は、規則4.9(a)に基づき、国際出願の時点で拘束される全てのPCT締約国を指定し、取得しうるあらゆる種類の保護を求め、及び該当する場合には広域と国内特許の両方を求める国際出願となる。	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-1-1	出願日	2003年 11月 18日 (18.11.2003)
VI-1-2	出願番号	2003-388467
VI-1-3	国名	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

VI-2	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-2-1	出願日	2004年 02月 12日 (12. 02. 2004)	
VI-2-2	出願番号	2004-035501	
VI-2-3	国名	日本国 JP	
VI-3	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-3-1	出願日	2004年 09月 08日 (08. 09. 2004)	
VI-3-2	出願番号	2004-260480	
VI-3-3	国名	日本国 JP	
VI-4	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の番号のものについては、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁に対して請求している。	VI-1, VI-2, VI-3	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	申立て	申立て数	
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	-	
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て	-	
VIII-4	発明者である旨の申立て(米国を指定国とする場合)	-	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て	-	
IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書(申立てを含む)	7	✓
IX-2	明細書	18	-
IX-3	請求の範囲	2	-
IX-4	要約	1	✓
IX-5	図面	12	-
IX-7	合計	40	
IX-8	添付書類 手数料計算用紙	添付 ✓	添付された電子データ -
IX-17	PCT-SAFE 電子出願	-	✓
IX-18	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面	
IX-18	その他	国際事務局の口座への振込を証明する書面	
IX-19	要約書とともに提示する図の番号		
IX-20	国際出願の使用言語名	日本語	
X-1	出願人、代理人又は代表者の記名押印		
X-1-1	氏名(姓名)	森竹 義昭	
X-1-2	署名者の氏名		
X-1-3	権限		



特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類 の実際の受理の日	
10-2	図面	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類 を補完する書類又は図面であつ てその後期間内に提出されたも のの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づ く必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際 調査機関に調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

明 細 書

遠紫外高輝度発光する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶とその製造方法ならびに前記単結晶からなる遠紫外高輝度発光素子とこの素子を使用した固体レーザ、および固体発光装置

技術分野

本発明は、(i) 波長235 nm以下、特に波長210 nmから220 nm、著しくは波長215 nmに単独発光ピークが存する遠紫外光を高輝度発光する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶とその合成方法ならびに該単結晶からなる遠紫外発光素子に関する。さらに、本発明は、(ii) 前記高純度六方晶窒化ホウ素単結晶からなる固体発光素子を使用した、固体レーザに関する。さらにまた、本発明は、(iii) 前記高純度六方晶窒化ホウ素結晶を発光層に用い、この発光層に励起手段を組み込んだ、遠紫外固体発光装置に関する。さらに詳しくは、前記発光層励起手段が、電子線による遠紫外光固体発光装置に関する。またさらに詳しくは前記発光層励起手段が、電子線を放出するダイヤモンド基板による励起手段である、遠紫外光固体発光装置に関する。

背景技術

高輝度紫外線発光素子の開発は、近年窒化ガリウムおよびその固溶体を始め、種々の材料によって、発光波長300 nm台の発光素子が提案され、実用化に向けて開発が進められている。これら固体発光素子の発光波長の短波長化は、記録媒体への書き込みの高密度化等を始めとして、多くの需要があり、現在までのところ200 nm台の遠紫外発光素子としてダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素（以下、cBNと記載する）ならびに窒化アルミニウムが候補として挙げられ、応用に向けた研究が進められている。

遠紫外領域の高輝度発光素子材料を探索する上では、広いバンドギャップを有すること、化学的に安定であること、望ましくは直接遷移型の半導体であることなどが重要な要素として挙げられる。上述した以外に発光波長が200 nm台の遠紫外発光特性を示す固体発光材料としては、バンドギャップが5.8 eV付近で、直接遷移型の半導体である六方晶窒化ホウ素（以下、hBNと記載する）が挙げることができるが、これについては実現を阻む要因があった。hBNは化学的に安定な絶縁材料として古くから利用され、酸化ホウ素とアンモニアとの気相反応によって合成され、今日では多くの形態（粉末、焼結体、膜状の形態など）で利用されている。

しかしながら、前示した気相反応によって得られるhBNは、不純物に起因し、その固有のバンドギャップに相当する遠紫外発光特性性を有するものを得ること

は困難であった。この材料を遠紫外領域の高輝度発光素子として利用しようとするためには、先ず、高純度単結晶の合成手段の確立が求められているが、現状では、発光波長200 nm台の遠紫外光固体発光素子としての可能性に着目し、hBNの合成方法によって、高純度の期待される発光特性を持ったhBN単結晶を得るのに成功したとの報告はなされていない。

hBNは、その合成手法としては、酸化ボウ素を始めとするボウ素化合物とアンモニアとの熱分解反応や気相反応によって合成することが知られているが、これらの反応によって高純度の単結晶を得ることは困難であり、特に半導体等に利用する単結晶材料の製造手段としては、確立された合成手段とは言えなかった。

一方、hBNの高圧相である立方晶窒化ボウ素は、hBN等を原料とし、これにアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属のボウ窒化物を溶媒として使用し、該原料を溶媒中で5.5万気圧、1600℃、高温高压下で再結晶化することにより合成されることが知られているが、得られるcBN単結晶はダイヤモンドに次ぐ硬度を有し、超硬質材料として広く用いられるなど、このcBNの合成手法はすでに工業的に確立されている。

こうして生成するcBNも広いバンドギャップ ($E_g: 6.3 \text{ eV}$) を有するため、古くから固体の短波長発光素子としての研究も進められてきた。しかしながら、これまでに報告されているcBN単結晶は、いずれも琥珀色からオレンジ色等に着色しており、cBN固有のバンドギャップに対応する発光挙動を観測している状況にはいたっていなかった。その原因としては、cBN結晶内部に含まれる不純物の影響が大きいことが挙げられる。したがって、cBN単結晶を、該結晶のバンドギャップに相応する固有の発光特性を有するものとして利用しようとする、cBN固有の発光特性を十分に把握しておく必要があることは勿論、cBN単結晶の高純度化を達成する合成反応の確立が重要な研究課題となっていた。

このような背景の下に、cBN合成条件を、敢えて、hBNが安定に生成する温度、圧力条件に設定し、hBN単結晶の合成を試みたとの報告がされている（非特許文献1）。しかしながら、この報告における合成実験で用いた育成溶媒からは着色したcBN結晶が得られたにすぎず、同時に副生したhBN結晶については、その発光挙動は全く言及がなく、短波長発光は、全く示されていない。

かかる状況下で、本発明者らにおいては、高純度cBN単結晶を得るべく合成条件を鋭意研究した。その結果、高純度のcBN結晶を得るために必要な要因を見出し、これによって、cBN結晶固有の光学的特性を有する高純度cBN単結晶の合成に成功し、これを学術文献に発表した（非特許文献2）。この合成方法は、要約すると、清浄な乾燥窒素雰囲気確立した上で、高度に吟味して精製した高

純度溶媒（ホウ窒化バリウムなど）を用いて結晶の育成を行なうものであり、この手法によって、高純度c BN単結晶を得るのに成功した（非特許文献2）。

非特許文献1； H. Akamaru, A. Onodera, T. Endo, O. Mishima, J. Phys. Chem. Solids, 63, 887 (2002).

非特許文献2； T. Taniguchi, S. Yamaoka, J. Cryst. Growth, 222, 549 (2001).

発明の開示

発明が解決しようとする課題

以上が、遠紫外領域の発光特性を有するものとして期待されるh BN材料あるいはその高圧相c BNの現状である。特に、ワイドバンドギャップ半導体であるh BNは直接遷移型であり、高輝度で短波長の固体発光素子として期待されているにもかかわらず、現状は前述したとおりであり、この期待に応えるためには物質本来の特性を引き出すこと、すなわち、不純物の影響を受けない高純度単結晶の合成方法を確立することが急務であり、その実現が要請されている。

さらに、従来、紫外領域の発光装置としては、各種ガスを使用したレーザ装置、あるいは、半導体発光装置が知られているが、これらの装置は、冷却装置を必要とし、大型の装置であること、あるいは、pn接合、pin接合等の複雑でコストがかかることから、簡単で、小型、低コスト、高効率な紫外光発光装置が求められている。

本発明は、これらの要請に応えようというものである。すなわち、本発明が解決しようとする課題は、従来のh BNの合成手法ではなし得なかった高純度h BN単結晶を合成し、これによって、h BN固有の特性を反映した遠紫外高輝度発光する素子を提供しようというものであり、さらには、前記特有な発光特性を有する六方晶窒化ホウ素結晶を利用し、これまでのようにガスを用いた大型装置あるいは複雑で高価な半導体装置によらない、簡単で、小型、低コスト、高効率な遠紫外固体レーザ、および遠紫外域・高輝度発光固体発光装置を提供しようというものである。すなわち、遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素を活性媒質として用いた遠紫外固体発光素子を使用した固体発光装置を提供しようというものである。

課題を解決するための手段

そのため本発明者らにおいては、前記非特許文献2において報告した、h BN原料から出発し、これを清浄な乾燥窒素雰囲気と精製溶媒とによって高純度c BN単結晶を得る合成実験につき、研究を進め、高純度c BN単結晶を合成する臨

界条件を精査、把握する実験を試みた結果、温度圧力条件を適宜調整することによって、高純度hBN単結晶が得られることを見出したものである。

そして、この知見から得られた前記高純度hBN単結晶の光学特性を精査した結果、以下の光学特性を示すことを知見し、明らかにした。

すなわち、得られた結晶は、無色透明、高い電気抵抗を有する高純度の結晶であった。この結晶に、カソードルミネッセンスにより電子線を照射して励起した結果、室温で波長215nmに著しく高輝度の発光があることが観察された。また、温度83Kにおいては波長210nmから235nmに発光が観測された。光吸収実験によれば、波長208nmと213nmに光吸収を示す吸収スペクトルが得られた。これを、同じ条件で測定した高純度ダイヤモンド単結晶からの紫外線発光と比較すると、hBN単結晶の室温における波長215nmの発光強度はダイヤモンドの場合のおよそ1000倍以上の値を示すことを見いだしたものである。

すなわち、本発明は、前述文献（非特許文献1、2）に記載された先行技術を前提技術とし、高純度hBN単結晶を得るべき鋭意研究した結果、非特許文献2記載の高純度cBN単結晶を得る合成条件を、hBN単結晶の生成条件に設定したところ、電子線を照射するだけで波長215nm近傍の遠紫外領域に単独発光ピークが存する高純度hBN単結晶の合成に成功したものである。

また、本発明者らは、上記高純度六方晶窒化ホウ素結晶を発光素子、あるいは発光層として利用し、この発光素子、発光層に電子線照射による励起手段を設定し、組み込んだことによって、従来のように水冷装置を要するガスを用いた大型の装置設計による固体レーザ装置や、幾層にもわたる複雑なpn接合、pin接合を繰り返して製作されるコストのかかる半導体固体発光デバイスを用いた発光装置とは異なり、簡単で、小型、高効率な遠紫外光固体発光装置を容易に設計し、提供することに成功した。

本発明は、以上に記載した一連の知見と成功に基づいてなされたものであり、その態様は、以下（1）ないし（15）に記載の通りである。その中、（1）～（7）の高純度六方晶窒化ホウ素単結晶とその合成方法ならびに前記単結晶からなる発光素子に係る一群の発明を、第1群の発明という。また、（8）～（9）の前記単結晶からなる発光素子に電子線照射手段を組み合わせた、遠紫外レーザ光を発生する固体レーザにかかる発明を、第2群の発明という。さらに、（10）～（15）の前記単結晶からなる発光層と、励起手段とを真空容器内に一体に組み込んだ、遠紫外光を発生する固体発光装置にかかる発明を、第3群の発明という。

(第1群の発明)

(1) 波長235nm以下の遠紫外領域に最大発光ピークを有する遠紫外光を発光する、遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶。

(2) 前記遠紫外光が、波長210nmから220nm、著しくは215nmにおいて最大発光ピークを有する遠紫外光である、(1)に記載の遠紫外光特性を有してなる高純度六方晶窒化ホウ素単結晶。

(3) 窒化ホウ素結晶を高純度の溶媒と混合し、高温高压で加熱して熔融し、再結晶化することにより、波長235nm以下の遠紫外領域に最大発光ピークを有する遠紫外光を発光する遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶を生成させることを特徴とする、遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶の製造方法。

(4) 前記遠紫外光が、波長210nmから220nm、著しくは215nmにおいて最大発光ピークを有する遠紫外光である、(3)に記載の遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶の製造方法。

(5) 前記溶媒が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の窒化物またはホウ窒化物から選択されることを特徴とする、(3)または(4)に記載の遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶の製造方法。

(6) 電子線照射によって励起され、波長235nm以下の遠紫外領域に最大発光ピークを有する遠紫外光を発生する、高純度六方晶窒化ホウ素単結晶からなる遠紫外固体発光素子。

(7) 前記遠紫外光が、波長210nmから220nm、著しくは215nmをピークとする単峰性高輝度光である、(6)に記載の遠紫外固体発光素子。

(第2群の発明)

(8) 遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素を直接型半導体固体発光素子として使用し、これに励起源として電子線照射装置を組み合わせることによって、遠紫外領域の波長のレーザ光を発振させることを特徴とする、遠紫外固体レーザ。

(9) 該発振する遠紫外領域の光が、波長210nmから220nm、著しくは215nmをピークとする単峰性の高輝度レーザ光である、(8)に記載の遠紫外固体レーザ。

(第3群の発明)

(10) 波長235nm以下の遠紫外領域に単独発光ピークが存する遠紫外光を発光する高純度六方晶窒化ホウ素結晶からなる発光層と、該発光層を励起する手段とを組み合わせ、真空容器中に一体に封入し、励起手段を作動することによって発光層が励起され、遠紫外光を発生するようにしたことを特徴とする、遠紫外固体発光装置。

(11) 前記遠紫外光が、波長210nmから220nm、著しくは215nmに単独ピークを有する遠紫外光である、(10)に記載の遠紫外固体発光装置。

(12) 前記発光層励起手段が、電子線放出手段による励起手段である、(10)に記載の遠紫外固体発光装置。

(13) 前記電子線放出手段による励起手段が、六方晶窒化ホウ素結晶からなる発光層裏面に取り付けられたアノード電極と、発光層に絶縁スペーサーを介して取り付けられた電子線放出基板と、電子線放出基板裏面に取り付けられたカソード電極と、両電極間に電圧を印加する手段とからなり、両電極間に電圧を印加することによって、前記電子線放出基板から発光層に電子線が放出されるようにしたことを特徴とする、(12)に記載の遠紫外固体発光装置。

(14) 前記絶縁スペーサーを介して取り付けられた電子線放出基板が、ダイヤモンド基板である、(13)に記載の遠紫外固体発光装置。

(15) 前記ダイヤモンド基板には、発光層に対向している面にピラミッド型電子線放出突起部を格子状に多数配列している構造としたことを特徴とする、(14)に記載の遠紫外固体発光装置。

発明の効果

本発明は、第1群の発明により、従来の技術では得られなかった波長235nm以下、特に波長210nmから220nm、著しくは波長215nmに強い高輝度発光を示す特有な発光特性を有する六方晶窒化ホウ素単結晶を創出可能となった。これによって、高輝度紫外線固体発光素子を実設計することが可能となり、ますます高密度化する記録媒体の開発や、高出力化による強力な殺菌など、多様な要請に応えることができるものである。

また、本発明は、第2群の発明によって、高純度六方晶窒化ホウ素単結晶からなる素子に電子線励起するだけの簡単な手段によって、これまで困難であった200nm近辺に発振波長をもつ小型固体発光素子および小型固体レーザを提供す

ることを可能とするものである。

さらに、本発明は、第3群の発明により、高純度窒化ホウ素結晶を発光層に使用し、この発光層と、励起手段、とりわけ、ダイヤモンドによる電子線放出部を有する基板による電子線励起手段とを真空容器内に一体に組み込んだことにより、小型で、低コスト、高効率、長寿命、室温で、波長210 nmから220 nm、特に215 nmをピークとする単峰性の高輝度固体発光装置を提供することを可能とするものである。

以上述べるように、本発明は、これまで困難であった波長210 nmから220 nm、特に215 nmに発振波長をもつ小型固体発光素子および小型固体発光装置を提供するのに成功したもので、各種産業分野の発展に大いに寄与することが期待される。小型で、高出力、低コスト、長寿命の遠紫外線固体発光素子および固体レーザー、あるいは固体発光装置は多くの分野で望まれており、その利用範囲は、半導体分野（フォトリソグラフィの高細密化）、情報分野（次世代大容量光ディスク）、医療、生体分野（眼科治療、DNA切断など）、環境分野（殺菌等）など多岐にわたり、そこから得られる利益は計り知れない。

図面の簡単な説明

- 図1； 再結晶hBNを合成する領域を示す条件概要図。
- 図2； 室温での電子線励起発光スペクトルの一例を示す図
- 図3； 低温での吸収スペクトルと電子線励起発光スペクトルを示す図
- 図4； 電子線励起によるレーザー発振スペクトルを示す図
- 図5； 電子線励起によるレーザー発振スペクトルの励起電流依存性を示す図
- 図6； 電子線励起による発光強度および縦モード（フリンジ）幅の励起電流依存性を示す図
- 図7； 光取り出し面と異なる面から励起する態様を示す図
- 図8； 低温（83 K）での電子線励起発光スペクトルを示す図
- 図9； 電子顕微鏡の加速電子線を利用した電子線励起により平行平板試料からレーザー光を発生、取り出す固体レーザーの模式図
- 図10-1； ダイヤモンド電子放出デバイス作製用Si基板上に、SiO₂層を蒸着した準備段階を示す図。
- 図10-2； フォトレジストパターンを形成した工程を示す図。
- 図10-3； SiO₂をエッチングし、SiO₂マスクパターンを形成する工程を示す図。
- 図10-4； Si基板に凹ピラミッド状穴を形成する段階と、終了後のSi基板の断面図。
- 図10-5； エッチングされたSi基板をテンプレートとしてCVD法によってダイヤモンドデバイスを作製する工程を示す図。

図10-6; Si基板除去後、形成された突起構造を有するダイヤモンドデバイスの断面図。

図10-7; 得られたダイヤモンドデバイスをTi/Au電極を介して白金電極基板上にマウントし素子化した図。

図11; 本発明の遠紫外固体発光装置の構造を示す図。

図12; 紫外線放出素子の発光特性を示した図。

符号の説明

- 1 固体レーザ
- 2 LaB₆フィラメントを使用した電子銃
- 3 加速電子線流
- 4、6 電子線集束レンズ
- 5 絞り
- 7 電子線対物レンズ
- 8 楕円ミラー
- 9 六方晶窒化ホウ素平行平板
- 10 紫外レーザ光
- 11 分光器
- 12 Si基板
- 13 SiO₂層
- 14 フォトレジストパターニング
- 15 SiO₂層エッチング
- 16 Siのエッチング
- 17 ダイヤモンド層とピラミッド状ダイヤモンド
- 18 Ti/Au電極
- 19 白金電極
- 20 Au引き出し電極
- 21 ガラス板
- 22 電子線
- 23 遠紫外光
- 24 Ti/Auアノード電極
- 25 六方晶窒化ホウ素基板

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態を、第1群から第3群の発明毎に順番に説明する。

本発明の第1群の発明は、遠紫外領域で紫外発光する高純度hBN単結晶とその合成プロセスならびに前記単結晶からなる発光素子に関するものである。

遠紫外領域で紫外発光する高純度hBN単結晶は、原料hBNを高純度のアルカリ金属、あるいはアルカリ土類金属ホウ窒化物溶媒の存在下で高温高压処理し、次いで再結晶化するプロセスからなる。

再結晶化することによって、不純物のない、235nm以下、特に波長210nmから220nm、著しくは215nmにおいて高輝度紫外線発光を有するhBN単結晶を得ることが出来るものである。そのための温度、圧力条件は、高温、高压を必要とする。一応の目安として2万気圧、1500℃以上が好ましい。

この条件は、原料である窒化ホウ素が溶媒の共存下でhBNに再結晶する温度、圧力条件であり、その間に溶媒として用いたアルカリ金属ないしアルカリ土類金属のホウ窒化物が酸化したり、分解したりせず安定に存在することが必要となる。特に、高圧力下で反応を進めることは有効であり、これによって溶媒の分解が抑制され、大型高純度結晶合成のための長時間の結晶育成が可能となり、好ましい。

しかしながら、過度に圧力を高くすると、原料として用いたhBNは、高压相であるcBNへの相転換が起きるので注意を要する。すなわち、目的とする高純度hBN単結晶を得るためには、cBN単結晶が生じない領域の温度圧力条件を必要とする。図1は、hBNの再結晶条件とする温度圧力条件を示すものである。この図によるとcBNの熱力学的安定条件下であってもhBNへの再結晶は可能であるが、圧力の増加とともにcBNへの転換が容易に進行し、hBNの再結晶化を進めるにはhBNの安定条件となる高い反応温度が必要となる。

すなわち、hBN再結晶のための上限の圧力としては6GPa程度が適当であり、これ以上の圧力ではhBNの熱力学的安定条件に合成条件を設定せねばならず、その際の温度は3000℃付近となり、十分な大きさの結晶を得るための条件として適当ではない。このため、工業生産としての経済性を考慮すれば、当該単結晶の合成条件の上限としては、6万気圧程度でよい。下限については、溶媒の分解や酸化を抑制することができれば、1気圧以下でも再結晶化による高輝度発光高純度hBN結晶の合成は可能である。本発明では、図1の網掛けで示したhBN再結晶領域において、高輝度発光高純度hBN結晶が合成された。

一方、アルカリ金属、及びアルカリ土類金属のホウ窒化物等は水分や酸素と容易に反応し、これら酸化物等を不純物として含む反応系で再結晶したhBNは酸素等の不純物の影響を受け、300nm以下の短波長領域において発光する現象を示してなるhBN単結晶を得ることが出来なかった。これに対して、本発明は、通常市販に供されているいわゆる低压相による窒化ホウ素を原料とし、該原料を高純度溶媒を用いて溶解し、再結晶化することにより、従来技術、先行技術では得ることのできなかった、波長235nm以下といった短波長領域での発光、特

に波長210 nmから220 nm、著しくは波長215 nmにおいて高輝度紫外線発光を示す高純度hBN単結晶を提供することができるものである。

次に、第1群の発明を実施例及び図面に基いて具体的に説明する。但し、これらの実施例等はあくまでも発明を容易に理解するための一助として開示するものであり、本発明はこの実施例等によって限定されるものではない。

実施例1；

真空中で1500℃、窒素気流中で2000℃の熱処理による脱酸素処理を施した六方晶窒化ホウ素焼結体（粒径約0.5 μm）をホウ窒化バリウム溶媒とともに高压容器内のモリブデンカプセルに充填した。これらの溶媒の調製並びに試料のカプセルへの充填は、すべて乾燥窒素雰囲気中で行った。高压反応容器をベルト型超高压力発生装置により2.5万気圧、1700℃、の圧力、温度条件で20時間処理した。昇温速度は50℃/分程度であった。500℃/分程度で冷却後、除圧し試料を圧力容器内のモリブデンカプセルと共に回収した。

機械的又は化学処理（塩酸－硝酸混液）によりモリブデンカプセルを除去し試料を回収した。無色、透明で六角柱状の結晶（1～3 mm程度）が得られ、その結晶において光学顕微鏡観察、SEM観察、X線回折による相の同定、ならびに光学的特性の評価（透過率、カソードルミネッセンス）を行った。結晶粒子のX線回折図形より、結晶はhBN単相であることが確かめられた。

カソードルミネッセンス観察では図2に示すように室温において波長215 nm近傍に単峰性の高輝度の紫外線発光が、また、図3に示すように温度83 Kにおいて210 nmから235 nmにおいて紫外線発光スペクトル（図中上向き矢印↑で示す）が観測された。

光吸収測定では、波長2500 nmから200 nm近傍にかけて高い透過率を示し、図3に示すように温度8 Kにおいて波長208 nmと213 nmに光吸収構造（図中下向き矢印↓で示す）が観測された。

実施例2；

真空中で1500℃、窒素気流中で2000℃の熱処理による脱酸素処理を施した六方晶窒化ホウ素焼結体（粒径約0.5 μm）をホウ窒化バリウムとホウ窒化リチウムを重量比1：1で混合した溶媒とともにモリブデンカプセルに充填した。実施例1と同様の方法で高压処理を行い、試料を回収した。

回収した試料は実施例1と同様の形態であり、hBN結晶であることが確かめられた。カソードルミネッセンスによる測定によって、波長215 nmにおける

高輝度発光と共に、300 nm付近においてブロードな発光が観測された。

実施例 3；

真空中で1500℃、窒素気流中で2000℃の熱処理による脱酸素処理を施した六方晶窒化ホウ素焼結体（粒径約0.5 μm）をホウ窒化バリウムとホウ窒化リチウムを重量比1：1で混合した溶媒とともにモリブデンカプセルに充填した。これらの溶媒の調製並びに試料のカプセルへの充填は、すべて乾燥窒素雰囲気中で行った。モリブデン反応容器を窒素気流中1気圧、1500℃、の圧力、温度条件で2時間処理した。昇温速度は10℃/分程度であった。20℃/分程度で冷却後、モリブデンカプセルを回収した。

次いで、機械的又は化学処理（塩酸－硝酸混液）によりモリブデンカプセルを除去し、中の試料を回収した。溶媒部分は一部、分解の様相を示しているが、hBN原料との界面で一部再結晶が見られた。酸処理により溶媒成分を除去し、洗浄後、得られたhBN結晶を、光学顕微鏡観察、SEM観察、X線回折による相の同定、ならびに光学的特性試験（透過率、カソードルミネッセンス）を通じてその評価を行った。

その結果、カソードルミネッセンス測定により波長215 nmに高輝度の発光と共に、300 nm付近のブロードな発光が観測された。

上記実施例1ないし3以外にも、合成条件を少し変えて、多数のサンプルについて実施したところ、最大発光ピークは特に波長210 nmから220 nm、著しくは215 nmに集約していることが明らかになった。この最大発光ピーク幅は、狭小ではあるが、やや幅を以て分布している。その原因は必ずしも定かではないが、欠陥や不純物など微量な成分による結晶性の不均一性が関係していると考えられる。

比較例 1；

市販のhBN焼結体及びhBN粉末を真空中で1500℃、窒素気流中で2000℃の熱処理による脱酸素処理を施した後、カソードルミネッセンスにより発光挙動を測定した。その結果、215 nm近傍の単峰性の強い発光は観測されなかった。

比較例 2；

実施例1記載のプロセスにおいて、使用した溶媒が一部酸化により、酸素不純物を含んでいた場合、この溶媒を再度hBN合成実験に再使用して、原料を仕込み高圧高温処理すると再結晶hBN単結晶が合成される。しかし、カソードルミネッセンス測定によると、波長215 nmよりも、300 nm付近にブロードな

強い発光が観測された。酸素等の不純物の影響により、高輝度の短波長発光特性が阻害されたものと考えられる。

上記比較例2は、本高純度hBN単結晶を製造し、良好な高輝度発光特性を発現させるためには、使用する溶媒は高純度の溶媒を用いて再結晶化することが重要であることを教示するものである。これら実施例並びに比較例から、本発明において高純度高輝度発光hBN単結晶を作製する際に、合成条件における雰囲気と使用する溶媒の高純度化が重要であることを示している。

上記知見に基づいて、低圧相窒化ホウ素を原料とし、ホウ窒化バリウム等の高純度溶媒を用いて、窒化ホウ素の再結晶化を行ったところ、波長215nmで単峰性の高輝度発光挙動を示す六方晶窒化ホウ素単結晶が得られた。

次に、本発明の第2群の発明を実施例及び図面に基づいて説明する。

ただし、これらの具体的説明はあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示するものであって、本発明はこれに限るものではない。以下の説明中で述べる使用材料および、不純物濃度、膜厚などの数値的条件は、あくまでも一つの実施例にすぎず、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例4；

まず、実施例1で得られた高純度六方晶窒化ホウ素のc面の劈開性を利用して両面を壁開に沿って剥離し、数十ミクロン程度の厚みをもつ平行平板からなるファブリペローエタロンを形成した。

図9は、この平行平板を電子顕微鏡の加速電子線を利用して遠紫外固体レーザーを組み立てたものである。同図中、LaB₆フィラメント使用した電子銃2から電子線対物レンズ7までの機素によって構成された電子顕微鏡を利用するものであり、電子銃のLaB₆フィラメントから照射された、電子線流3を加速し、20KeV、860mA/cm²でのエネルギーで前記平行平板試料のc面に入射させ、試料からの発光を楕円ミラー8で集め、分光器11で解析した。

その結果、電子線により励起された試料から紫外レーザー発光が215nmの領域の波長を中心として生じることが明らかにされた。図4は、このときのレーザー発振スペクトルで、厚さ10ミクロン程度の平行平板試料のc面からのものである。図4に示されるように、215nm近辺を中心とする発光に細かい櫛の歯状の先鋭なスペクトル構造が現れた。これらの櫛の歯状のスペクトル構造は、平行平板表裏からなるファブリペローエタロンの縦モードが、電子線により励起された六方晶窒化ホウ素の誘導放出による光増幅を受けていることを示すものであり、レーザー発振動作を起こしていることが明らかにされた。

実施例 5 ;

実施例 1 で得られた窒化ホウ素単結晶を実施例 4 と同様劈開性を利用して厚さ約 6 ミクロン程度の平行平板試料を準備し、実施例 4 と同様の発振、測定を行った。図 5、図 6 はその測定結果を示すものである。これらの図によると、劈開性の不完全性から電子ビーム密度に関するレーザしきい値が高くなりレーザ発振動作と発光動作のしきい値が観測された。

図 6 下図に示されるように、電子ビーム密度（励起電流）を大きくしていくと、ある電子ビーム密度で発光出力が急激に大きくなることが示されており、この電子ビーム密度（励起電流値）をしきい値として定義できる。図 5 の発光強度の大きいスペクトルから数えて 1 番目から 5 番目のスペクトルが、図 6 下図において発光出力が急激に大きくなるしきい値以上の測定点に対応する。

これらのスペクトルは、図 5 において ↓ で示されるファブリペローエタロンの共振モードすなわち縦モードの波長位置において、図 6 上図で示されるようにしきい値以上の励起電流値領域でフリンジ状スペクトルの幅の狭線化を示しており、それぞれの縦モードの波長位置でしきい値を越えたところでレーザ発振動作が行われていることを示している。このようにレーザ発振しきい値を境にして、しきい値以上ではレーザ素子として、またしきい値未満では、レーザ素子以外の紫外固体発光素子として使用可能であることが示されている。

上述実施例におけるレーザ発振動作は、実施例 1 で得られた特定の合成条件で作製した窒化ホウ素を使用し、この試料のレーザ発振動作について言及しているものであるが、このようなレーザ発振動作は、実施例 1 によって得られたものに限るものではない。実施例 1 以外にも実施例 2 ないし 3 の合成条件で育成された窒化ホウ素についても、同様の結果が観測された。

また、上述の実施例 4 および 5 では、平行平板ファブリペローエタロンを利用したが、この平行平板に代え図 7 に示されるような方形導波路形状に加工し、これによって、導波路両端面で光反射して共振する構造とし、レーザあるいは発光した光を取り出す面を含まない横面から励起する方法がある。この方法によれば、電子励起する面とレーザ共振器の鏡を構成する面が異なるためにレーザ端面、励起部端面の汚れや素子面破損などのダメージを押さえることができ、なおかつ増幅領域を導波路全域にとることが出来る。また、光導波路形状を最適化することにより横モード、縦モードともにシングルモード発振も可能である。

また、上述の実施例 4 および 5 では、加速された電子ビーム源として LaB6 フィラメントを用いているが、例えばカーボンナノチューブエミッターやダイヤモンドエミッタなどの小型陰極を利用することにより、素子サイズを大幅に小さ

くすることができる。

上述の実施例4および5では波長215 nmをピークとする発光バンドのレーザ発振および発光現象について述べたが、上述の試料を冷却することによって得られる波長210 nmから235 nmの発光バンドについても図8のスペクトルで示されるようにそれぞれ縦モードのエネルギー位置で際立った発光強度の増加を示していることからわかるようにレーザ発振動作しており、これらのバンドをレーザとして利用することも可能である。

実施例4では、電子ビームの加速エネルギー条件として加速電圧20 keV、電子密度860 mA/cm²としたが、レーザ発振はこの条件に拘束されるものではなく、レーザ共振器の端面での光学的損失および導波路での光学的損失により決定されるべきものである。図4に示したスペクトルを示す試料では、例えば電子密度0.2 mA/cm²でも、同様の発振動作が確認される。

実施例4および5では、劈開面をそのままファブリペローエタロンの反射面として利用したが、劈開面に適当な金属（Al、MgF₂）等を蒸着する態様とすることにより、積極的に高い反射率を得、これによって共振器のQ値を高め、しきい値を下げることも可能であり、有効な手段として期待できる。

さらに、上述実施例4および5では、第1の態様発明によって得られた単結晶を、固体レーザを設計するのに使用する例について開示し、これによれば、窒化ホウ素単結晶そのものを、光を共振させるのに適した構造にしようことを示唆している。しかし、本発明は、このようなレーザ素子に留まらず、遠紫外固体発光素子としての機能をも有するものであることは明らかである。従って、本発明は、レーザ素子以外の固体発光素子としての態様を含むものである。この場合、窒化ホウ素結晶は、レーザ素子のように特別の構造、共振構造に設定する必要はなく、単結晶を適宜の大きさ、形状にきり出して、これに電子線放射装置を組み合わせ、用いればよいことはいうまでもない。

次に、本発明の第3群の発明を実施例及び図面に基づいて説明する。

ただし、この開示した例も、これらは、本発明を容易に理解するための一助として開示するものであって、本発明はこれによって限定されるものではない。

本発明の第3の態様発明は、本発明の第1の態様発明で得られた遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶の発明に対して、具体的の利用方法を示すものであり、215 nmに単独発光ピークを有する遠紫外光を発生する、電子線励起型固体発光装置を具体的に提案するものである。

図10-1～図10-7は、本発明の前記単結晶から成る発光素子ないし発光層を発光せしめる、ダイヤモンド基板による電子放出デバイスの作製工程を、各段階ごとに図解して示した工程図である。図11は、この工程によって作製された本発明の遠紫外発生固体発光装置の構造を示し、図12は、この装置による遠紫外発光特性を示した図である。

実施例6：

高純度六方晶窒化ホウ素結晶からなる発光層の作製プロセスを開示する。

実施例1と同様のプロセスによって高純度六方晶窒化ホウ素単結晶を作製した。

その結果、得られた結晶を光学顕微鏡観察、SEM観察、X線回折による相の同定、ならびに光学的特性試験（透過率、カソードルミネッセンス）等の各種分析手段によって分析し、評価した。その結果、結晶はhBN単相であることが確認された。カソードルミネッセンス観察では図2に示すように室温において波長215nm近傍に単峰性の高輝度の紫外線発光が、また、図3に示すように温度83Kにおいて210nmから235nmにおいて紫外線発光スペクトル（図中↑で示す）が観測された。

光吸収測定では、波長2500nmから200nm近傍にかけて高い透過率を示し、図3に示すように温度8Kにおいて波長208nmと213nmに光吸収構造（図中↓で示す）が観測された。

得られた単結晶はc面に強い劈開性を有していたのでこの劈開性を利用して薄片状の数ミリ平方の面積の薄膜を切り出した。その厚みは、数十ミクロンから数ミクロン程度であれば充分であり、好ましい。その裏面にTi/Au蒸着（厚み15nm程度）を蒸着し、アノードを形成し、これを次の実施例7、8に示す固遠紫外固体発光装置における発光層として使用する。

実施例7：

実施例6で得られた発光層を励起するためのダイヤモンドによる電子放出するデバイスの作製プロセスを開示する。このプロセスは、図10-1から図10-7に示す工程からなっている。

図10-1に図示するようにシリコン(100)基板12を用意し、基板上に200nm程度の厚みのSiO₂層13を形成する。次に、フォトレジストを一様に塗布したのち、フォトレジストパターン14により、一辺が70μmの角穴を、7μm間隔で形成し（図10-2）、フッ化水素水溶液を用いてむき出しになっているSiO₂部分をエッチング15し、SiO₂層13にマスクパターンを形成した（図10-3）。つぎに90℃に加熱した(CH₃)₄NOH15%溶液によりSi(100)基板12上に4つの(111)面からなる凹ピラミッド状の穴を形成

する（図10-4）。

この基板上フォトレジストおよび SiO_2 をフッ化水素水溶液などを用いて除去したのち、熱フィラメントCVD法などを用いてジボランガス（ B_2H_6 ）をホウ素原子／炭素原子濃度比が100ppm程度になるように混入させることによりホウ素を添加したダイヤモンド面を形成する（図10-5）。このときダイヤモンド面のみが自立する必要があるので数十ミクロン程度の厚みが必要である。つぎに型となるSi基板12を $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:1$ の混合液により溶かし去りピラミッド状のダイヤモンド基板17を形成する（図10-6）。このピラミッド状のダイヤモンド微細突起構造がある面を表面として、裏面には電極のためのTi／Auコンタクト18を形成したのち、白金基板19上などの電気伝導性基板上に載せる（図10-7）。

実施例8：

遠紫外発光装置を組み立てるプロセス（図11）。

実施例7の様にして作製した電子放出素子上に絶縁のためのガラス板21（約100 μm 程度の厚み）を用意し、500 μm 直径程度の円形の大きさの穴を開け、穴の縁周辺の表面に図のように50nm程度の厚みで金（Au）20を蒸着した。この金蒸着面20に実施例6で作製した六方晶窒化ホウ素薄膜を、そのTi／Au蒸着面が金蒸着面に接するように置くことにより、ダイヤモンドピラミッド状微細突起面17をカソード、六方晶窒化ホウ素薄膜上Ti／Au面をアノード24とする電子放出機構を形成する。このときガラス上の金蒸着面はアノードに対する引き出し電極の役目を果たす。この紫外線放出素子の紫外線放出窓を石英などの窓を持つガラス管に封入し、電極を取り出し、ガラス管内を真空（例えば $1\times 10^{-5}\text{Torr}$ 以上の高真空）にする。

実施例9：

前記組み立てられた遠紫外発光装置の動作要領を示す。

遠紫外発光装置の白金基板側電極を接地し、アノード引き出し電極24に1kV程度以上の電圧をかける事により、電子がダイヤモンドピラミッド状微細突起17の放出源より放出されて六方晶窒化ホウ素25を励起する。励起された六方晶窒化ホウ素25は室温で215nmをピークとする発光を示した。その紫外発光を六方晶窒化ホウ素裏面より取り出し、紫外線放出窓を通して得る。図12は、この発光装置の発光スペクトル（215nm近辺をピークとし、300nmにも発光バンドがある。）を示すものである。

実施例10：

遠紫外発光装置のレーザ発振動作要領を示す。

既に公知となっている実験データ（非特許文献3を参照）によると六方晶窒化

ホウ素平板は、励起電流密度を 0.2 mA/cm^2 程度にすると 20 kV 程度の加速電圧でレーザ発振させることができることが分かっている。今回の加速電圧 1 kV では上記条件と等価な電子正孔対の数は、 4 mA/cm^2 程度で到達可能である。 $10 \mu\text{A}$ 程度の電流を流すと遠紫外発光装置はレーザ動作すると考えられる。

また、劈開上面に適当な金属など (Al , MgF_2) を蒸着することにより、高い反射率を得て共振器の Q 値を高め、しきい値を下げる効果が期待できる。また、六方晶窒化ホウ素下面の Ti/Au 薄膜の代わりに均一な Al 薄膜を用いても同様の Q 値の向上およびしきい値の低下が期待できる。

上記実施例に示したように、本発明によってこれまでの遠紫外光発光装置とは全く異なる、小型で、高効率な紫外線放出素子ないし装置を得ることに成功した。これらの実施例は、あくまでも、その一つの態様を示すものにすぎず、この発明は上述の実施例に限らない。たとえば、上述実施例における遠紫外光発光装置は、実施例 1 で得られた特定の合成条件で作製した窒化ホウ素を使用し、この窒化ホウ素の電子線励起による遠紫外光発光について言及しているものであるが、このような発光は、実施例 1 によって得られたものに限るものではない。実施例 1 以外にも実施例 2 ないし 3 の合成条件で育成された窒化ホウ素についても、同様の結果が観測された。

上述の実施例では、電子ビーム源としてダイヤモンドエミッタを用いているが、例えばカーボンナノチューブエミッターなどを利用してもよい。

さらに、ピラミッド状微細突起は、これをさらに増やし、格子状に配列し、各突起を独立して制御することによって、パターン化された電子線放出、遠紫外発光を得られ、例えば表示装置等に利用することができる。

非特許文献 3 : *nature materials*, vol. 3, 404 - 409 (2004)

産業上の利用可能性

本発明は、従来の技術では得られなかった波長 235 nm 以下、特に 210 から 215 nm に強い高輝度発光挙動を示す六方晶窒化ホウ素単結晶を提供するものであり、これによって、高輝度紫外線固体発光素子を容易に設計することが可能となったことに加え、近年ますます高密度記録媒体の開発が求められる中、これに応えられる基本的材料を提供できたことは大きな意義があり、産業の発展に大いに寄与するものと期待される。また、紫外線による殺菌処理を求めるニーズは、今日重要な環境対策の一つとしてクローズアップされてきた。本発明はその

ための有効な材料を提供するものであることから、今後、この面でも産業の発展に寄与し、生活環境の向上に大いに寄与するものと期待される。

請 求 の 範 囲

1. 波長235 nm以下の遠紫外領域に最大発光ピークを有する遠紫外光を発光する、遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶。
2. 前記遠紫外光が、波長210 nmから220 nm、著しくは215 nmにおいて最大発光ピークを有する遠紫外光である、請求項1に記載の遠紫外光特性を有してなる高純度六方晶窒化ホウ素単結晶。
3. 窒化ホウ素結晶を高純度の溶媒と混合し、高温高压で加熱して熔融し、再結晶化することにより、波長235 nm以下の遠紫外領域に最大発光ピークを有する遠紫外光を発光する遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶を生成させることを特徴とする、遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶の製造方法。
4. 前記遠紫外光が、波長210 nmから220 nm、著しくは215 nmにおいて最大発光ピークを有する遠紫外光である、請求項3に記載の遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶の製造方法。
5. 前記溶媒が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の窒化物またはホウ窒化物から選択されることを特徴とする、請求項3または4に記載の遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶の製造方法。
6. 電子線照射によって励起され、波長235 nm以下の遠紫外領域に最大発光ピークを有する遠紫外光を発生する、高純度六方晶窒化ホウ素単結晶からなる遠紫外固体発光素子。
7. 前記遠紫外光が、波長210 nmから220 nm、著しくは215 nmをピークとする単峰性高輝度光である、請求項6に記載の遠紫外固体発光素子。
8. 遠紫外発光特性を有する高純度六方晶窒化ホウ素を直接型半導体固体発光素子として使用し、これに励起源として電子線照射装置を組み合わせることによって、遠紫外領域の波長のレーザ光を発振させることを特徴とする、遠紫外固体レーザ。
9. 該発振する遠紫外領域の光が、波長210 nmから220 nm、著しくは215 nmをピークとする単峰性の高輝度レーザ光である、請求項8に記載の遠紫外固体レーザ。

10. 波長235nm以下の遠紫外領域に単独発光ピークが存する遠紫外光を発光する高純度六方晶窒化ホウ素結晶からなる発光層と、該発光層を励起する手段とを組み合わせ、真空容器中に一体に封入し、励起手段を作動することによって発光層が励起され、遠紫外光を発生するようにしたことを特徴とする、遠紫外固体発光装置。

11. 前記遠紫外光が、波長210nmから220nm、著しくは215nmに単独ピークを有する遠紫外光である、請求項10に記載の遠紫外固体発光装置。

12. 前記発光層励起手段が、電子線放出手段による励起手段である、請求項10に記載の遠紫外固体発光装置。

13. 前記電子線放出手段による励起手段が、六方晶窒化ホウ素結晶からなる発光層裏面に取り付けられたアノード電極と、発光層に絶縁スペーサーを介して取り付けられた電子線放出基板と、電子線放出基板裏面に取り付けられたカソード電極と、両電極間に電圧を印加する手段とからなり、両電極間に電圧を印加することによって、前記電子線放出基板から発光層に電子線が放出されるようにしたことを特徴とする、請求項12に記載の遠紫外固体発光装置。

14. 前記絶縁スペーサーを介して取り付けられた電子線放出基板が、ダイヤモンド基板である、請求項13に記載の遠紫外固体発光装置。

15. 前記ダイヤモンド基板には、発光層に対向している面にピラミッド型電子線放出突起部を格子状に多数配列している構造としたことを特徴とする、請求項14に記載の遠紫外固体発光装置。

要 約 書

不純物の影響を受けない、固有の特性を反映した高輝度短波長紫外線発光する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶を提供し、前記単結晶を使用することによって、高輝度紫外線発光する素子を提供し、これによって、簡単で、小型、低コスト、長寿命の、遠紫外固体レーザならびに遠紫外固体発光装置を提供しようというものである。

高純度の溶媒の存在下で、窒化ホウ素結晶を原料を高温高圧で前記単結晶を溶解し、結晶化することによって、波長235 nm以下の遠紫外領域に単独発光ピークを有する高純度六方晶窒化ホウ素単結晶を得、この結晶からなる発光素子ないし発光層を電子線で励起し、発生する遠紫外光を共鳴させ、あるいは、共鳴させることなく取り出すようにする。

F i g . 1

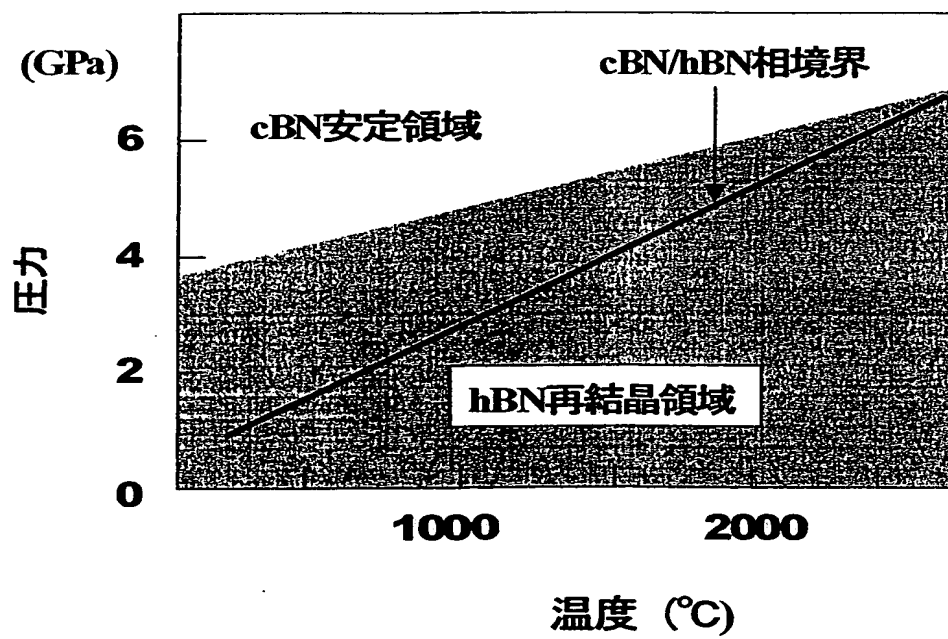


Fig. 2

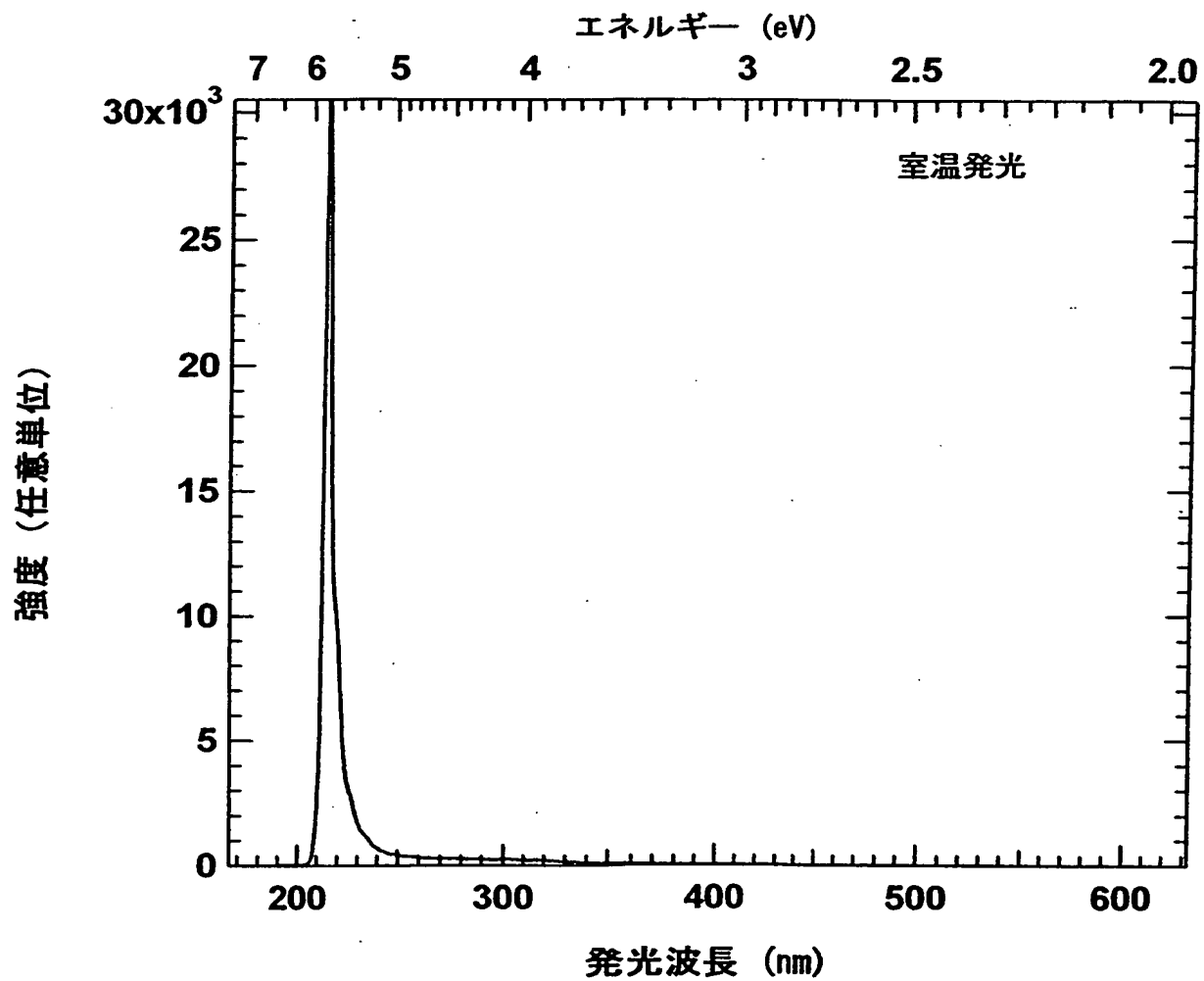


Fig. 3

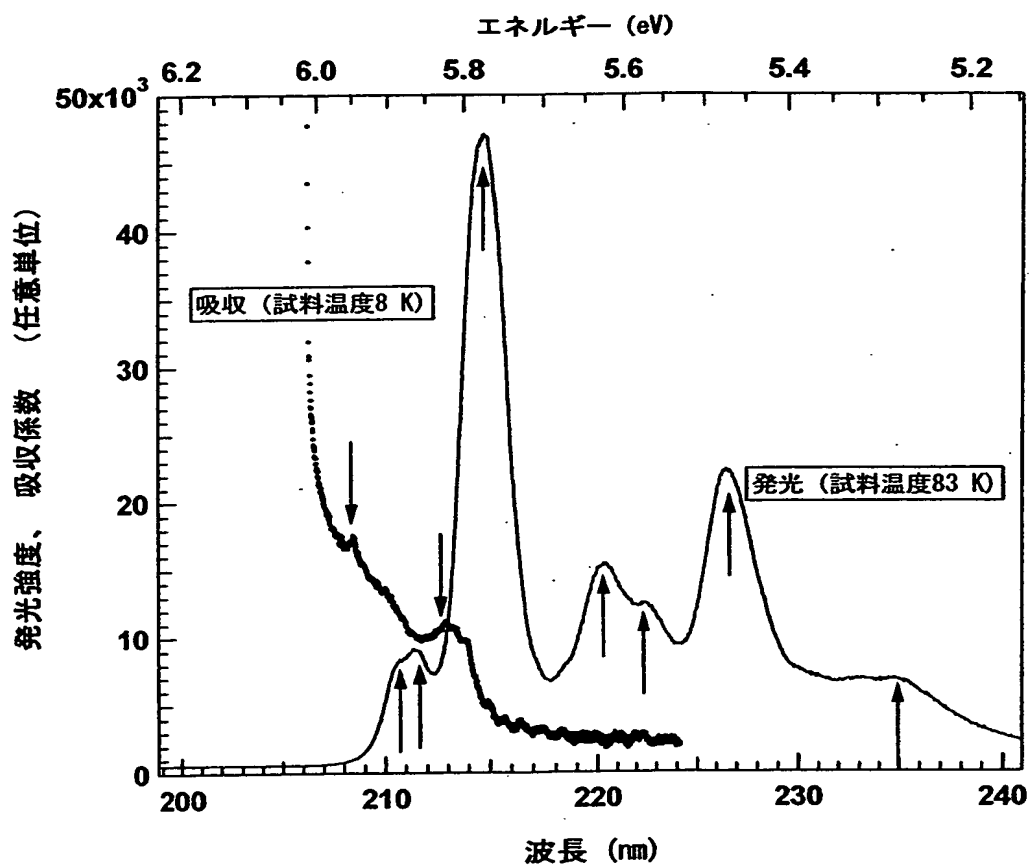


Fig. 4

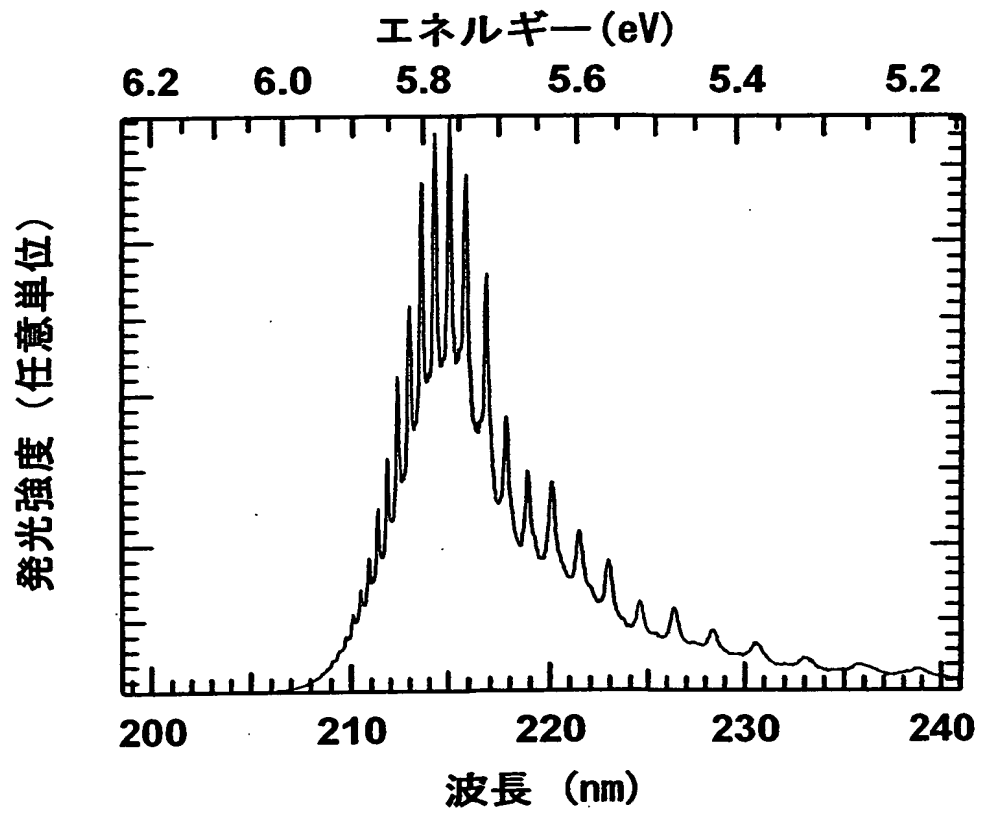
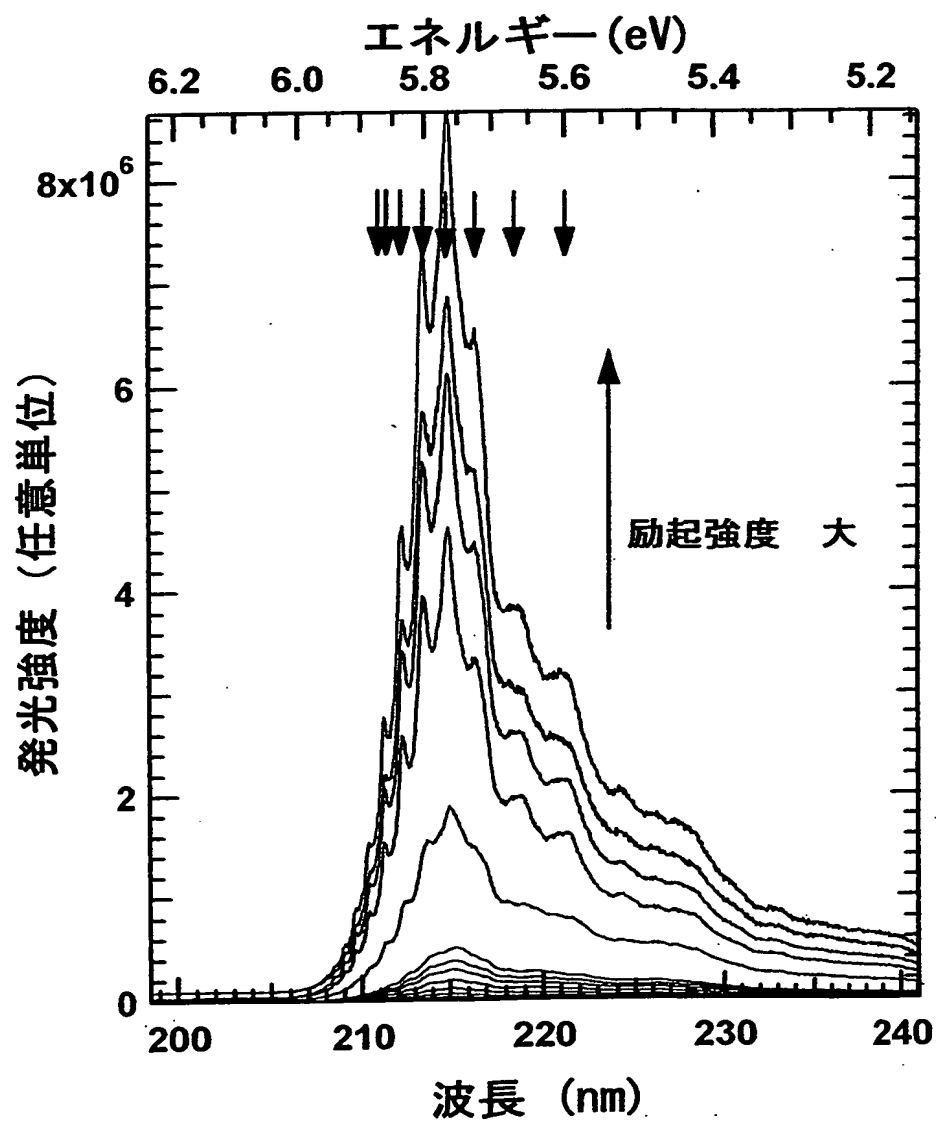


Fig. 5



F i g . 6

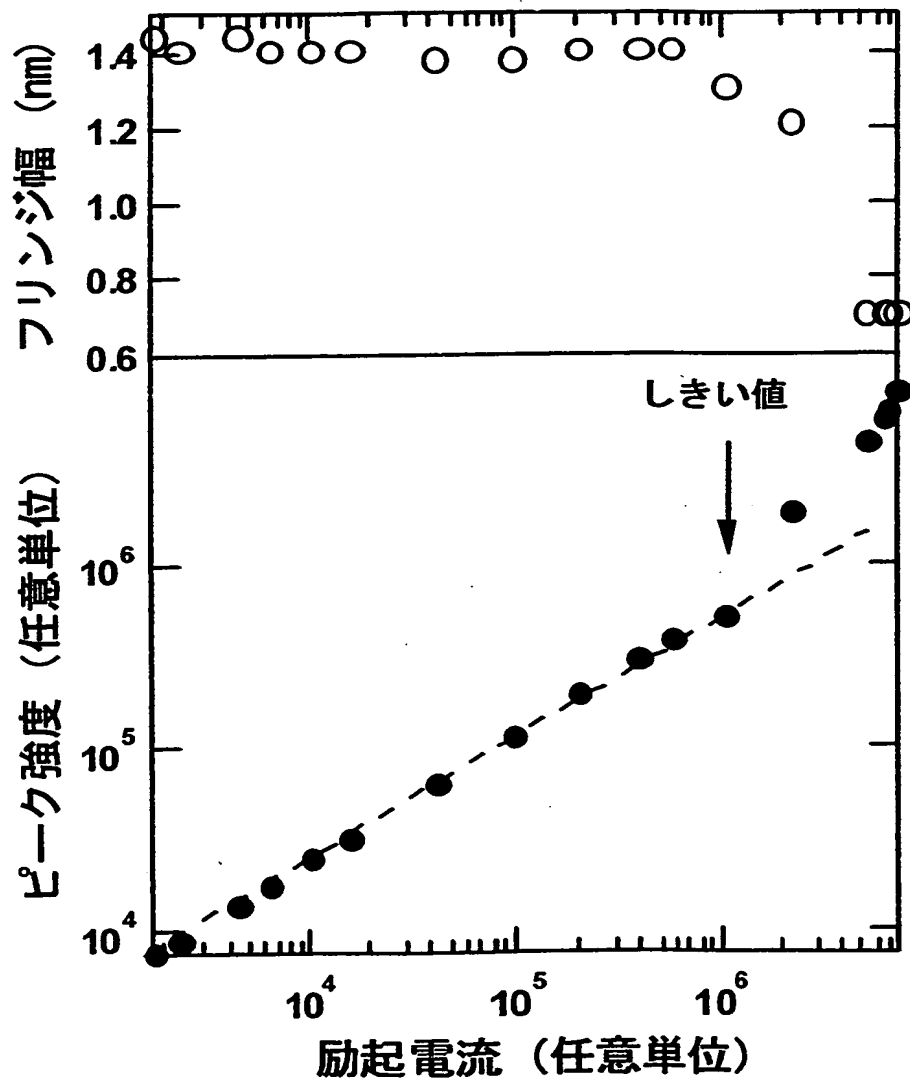


Fig. 7

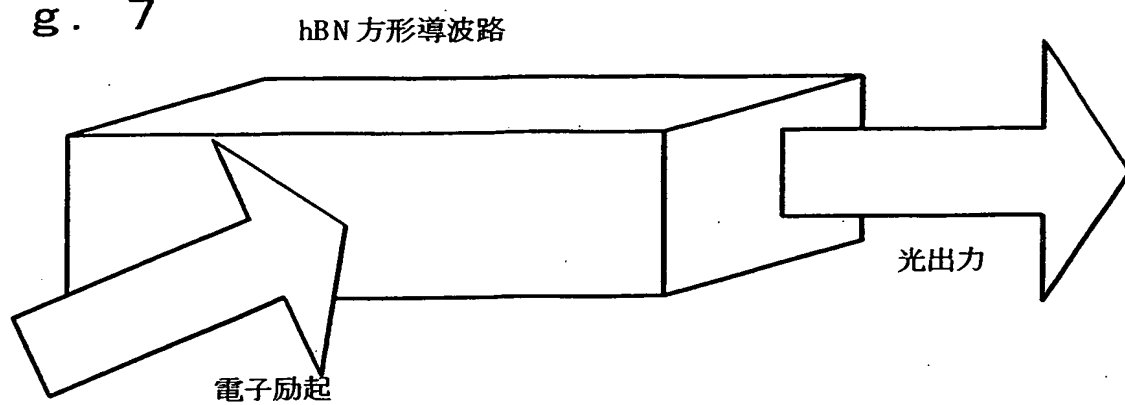
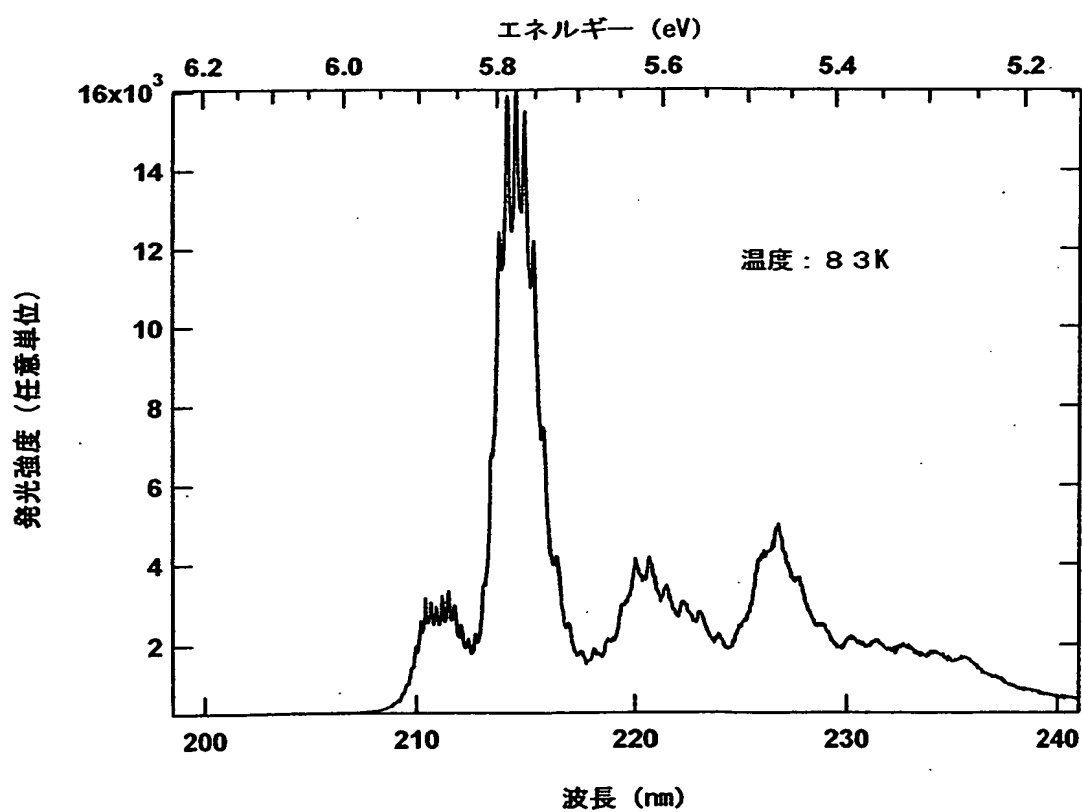


Fig. 8



F i g . 9

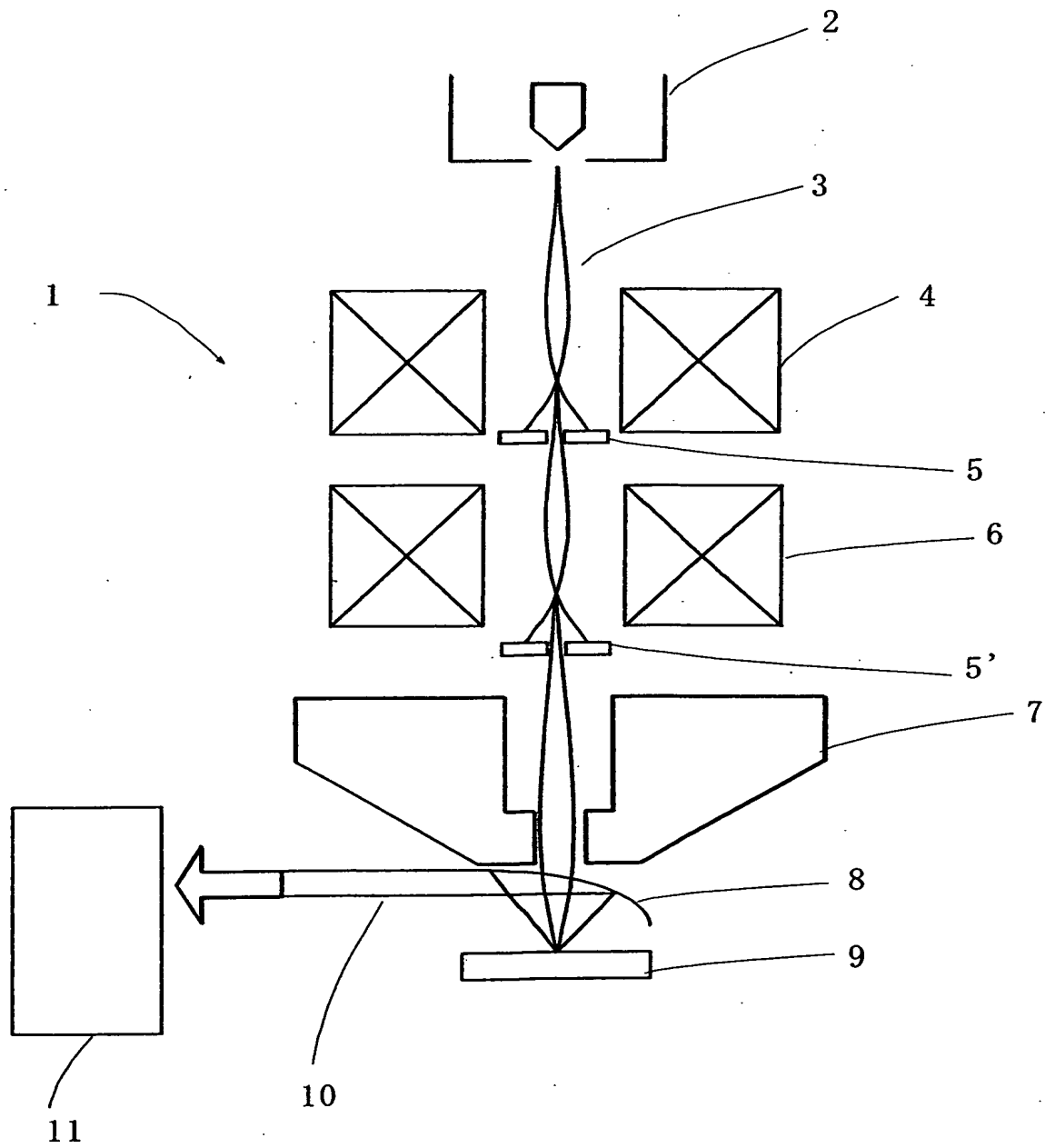


Fig. 10-1

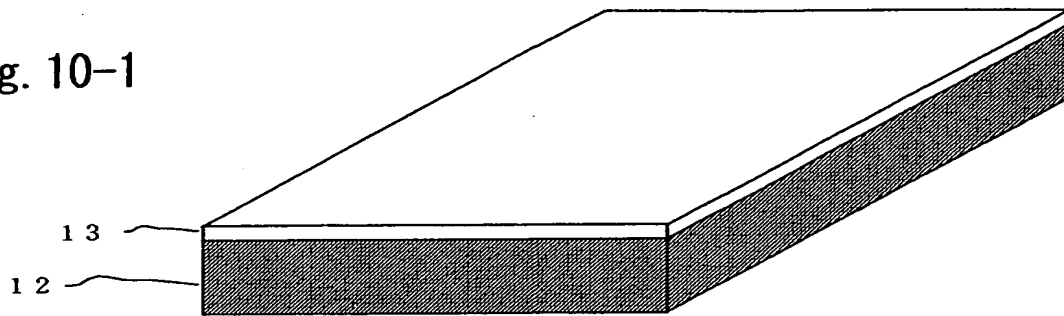


Fig. 10-2

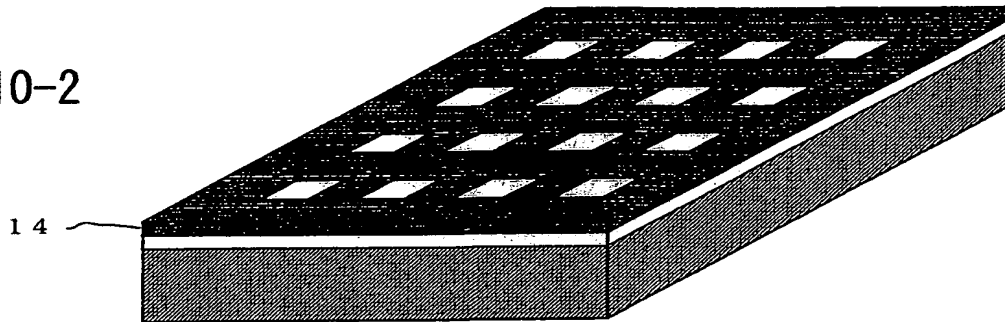


Fig. 10-3

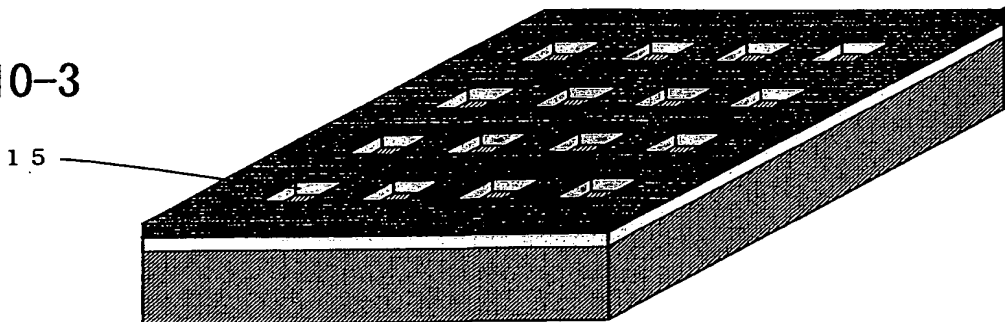


Fig. 10-4

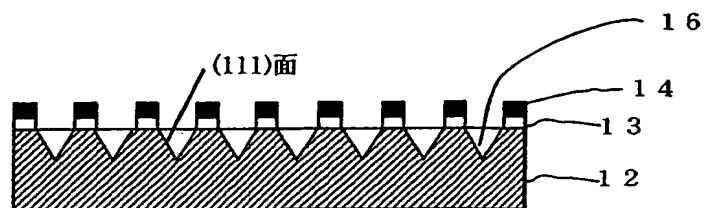


Fig. 10-5



Fig. 10-6



Fig. 10-7

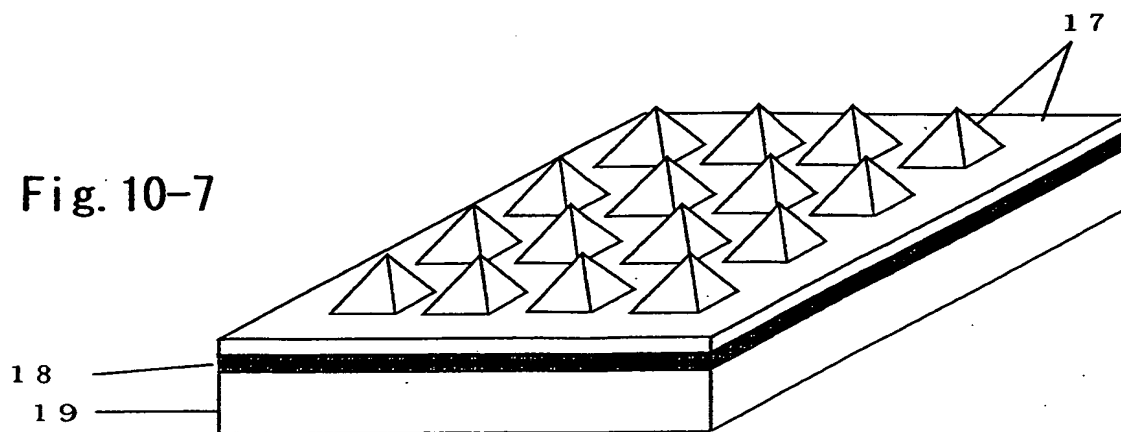


Fig. 11

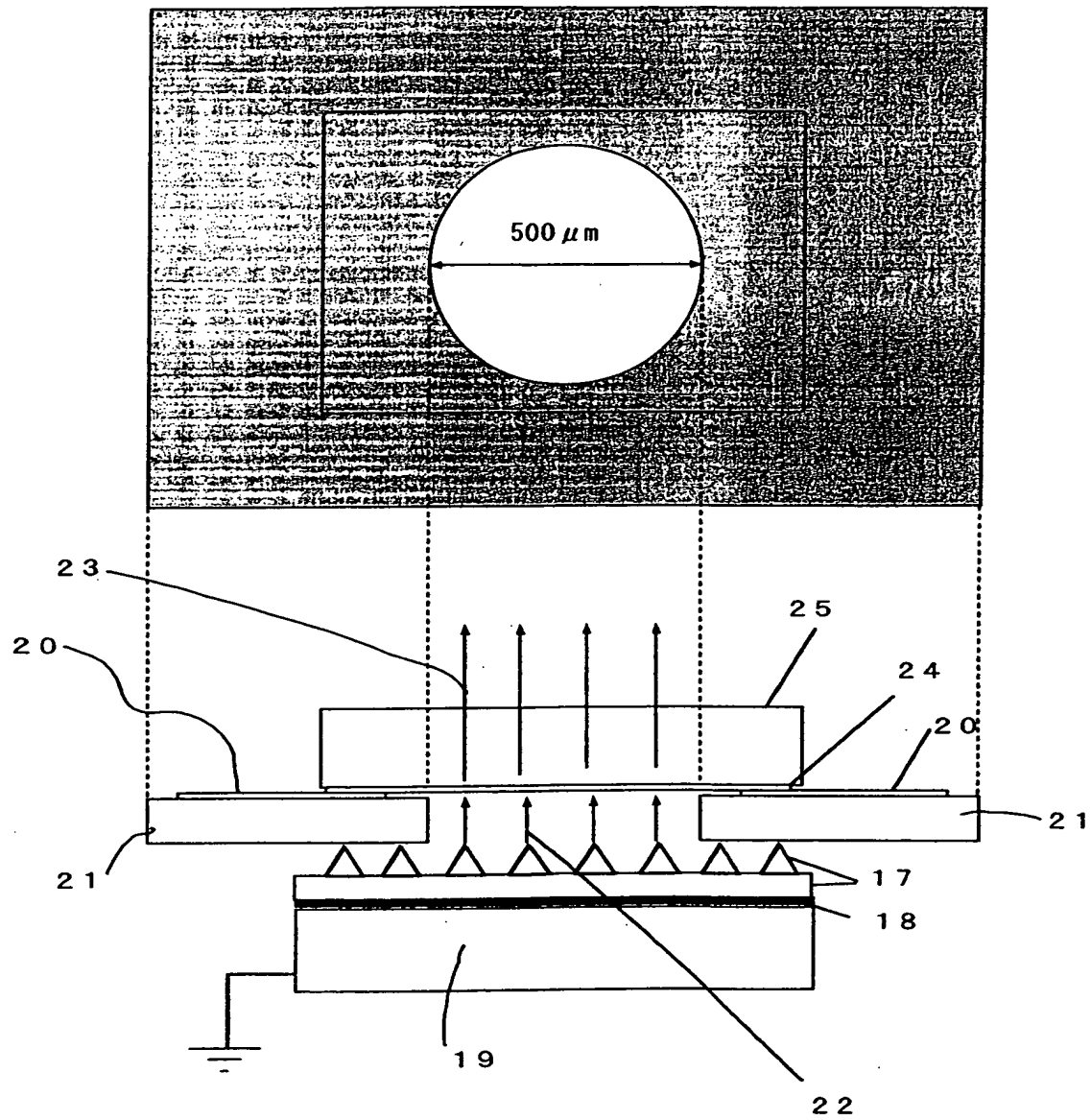
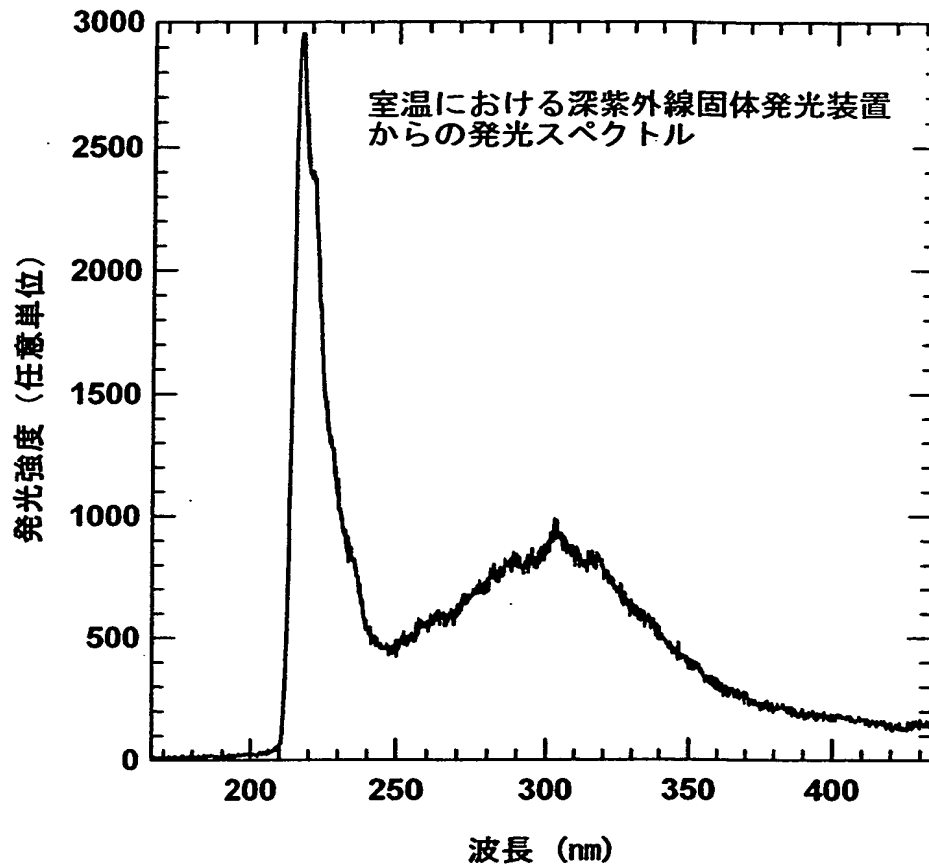


Fig. 12



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.